

10/553022

-1- JC05 Rec'd PCT/PTO 11 OCT 2005

Biaxial orientierte Polypropylenfolie mit Kaltsiegelkleber

Die Erfindung betrifft eine Polypropylenfolie mit einer Beschichtung aus Kaltsiegelklebern, die sehr gute Siegeleigenschaften aufweist.

Biaxial orientierte Polypropylenfolien (boPP) werden heute als Verpackungsfolien in den verschiedensten Anwendungen eingesetzt. Polypropylenfolien zeichnen sich durch viele vorteilhafte Gebrauchseigenschaften wie eine hohe Transparenz, Glanz, Barriere gegen Wasserdampf, gute Bedruckbarkeit, Steifigkeit, Durchstoßfestigkeit etc. aus. Zur Herstellung einer Verpackung aus diesen Folien werden Siegelverfahren eingesetzt, bei denen mittels Druck und erhöhter Temperaturen die Außenschichten der Folien verklebt werden (Heißsiegelung). Für die Verpackung temperaturempfindlicher Güter kommen Kaltsiegelschichten zum Einsatz, die nur unter Druck bei Raumtemperatur verkleben. Derartige Kaltsiegelkleber basieren auf natürlichen oder synthetischen Latex-Zusammensetzungen, die auf eine äußere Folienoberfläche aufgetragen werden. Die gegenüberliegende Seite darf beim Aufwickeln der so beschichteten Folie nicht mit dem Kaltsiegelkleber verkleben oder verblocken und wird daher im allgemeinen als Release-Seite bezeichnet. Zur Sicherstellung hinreichender Release-Eigenschaften dieser Seite wird häufig ein geeigneter Lack aufgetragen oder gegen eine Releasefolie laminiert.

Es ist auch bekannt der Folie Additive zu zusetzen, die ein Verkleben der Kaltsiegelschicht mit der gegenüberliegenden Oberfläche verhindern. Diese Maßnahmen haben den Nachteil, daß die Siegeleigenschaften der Kaltsiegelkleberschicht beeinträchtigt werden können.

Des weiteren ist bekannt, daß eine raue Oberflächenstruktur der Kaltsiegelseite vorteilhaft für eine gute Verankerung der Kaltsiegelschicht auf der Folienoberfläche ist. Daher werden für diese Anwendungen häufig opake Folien mit einer vakuolenhaltigen Schicht oder mit einer pigmentierten Schicht eingesetzt, welche durch die Vakuolen oder die Pigmente eine größere Oberflächenrauheit als transparente Folien aufweisen. Für einige Anwendungen soll jedoch die hohe Transparenz der Polypropylenfolien erhalten bleiben. Für diese Typen ist die gute Verankerung der Kaltsiegelschicht besonders kritisch.

Im Stand der Technik werden verschiedene Folien vorgeschlagen, die vorteilhaft mit einer Kaltsiegelkleberbeschichtung versehen werden können. US 5,482,780 beschreibt eine Folie mit guter Haftung gegenüber Kaltsiegelklebern, die gleichzeitig auf der gegenüberliegenden Seite gute Release Eigenschaften aufweist. Die Folie ist mehrschichtig und hat auf der Basisschicht aus Polypropylen zwei Deckschichten. Die Release-Deckschicht besteht aus einem Blend, welches ein Ethylen-Propylen-Copolymer enthält, welches einen geringen Ethylengehalt von 2 bis 8 % aufweist. Die zweite Komponente des Blends ist ein Ethylen-Butylen Copolymer welches 0,5 bis 6 % Ethylen enthält. Dieser Seite ist ein nicht migrierendes Gleitmittel zugesetzt. Die gegenüberliegende Deckschicht, welche mit dem Kaltsiegelkleber beschichtet wird, ist aus einem Ethylen-Propylen-Copolymeren aufgebaut, welches zur Verbesserung der Kaltsiegelkleberhaftung coronabehandelt ist. Die Haftung der Kaltsiegelkleber sowie die Siegeleigenschaften des Kaltsiegelklebers sind verbesserungsbedürftig.

US 6,022,612 beschreibt ebenfalls eine mehrschichtige biaxial orientierte Polypropylenfolie mit einer Deckschicht für Kaltsiegelbeschichtungen. Diese Deckschicht ist aus einem Blend aus Polyolefin und einem Blockcopolymer. Blockcopolymere sind beispielsweise Styrol-Isoprene-Styrol Blockcopolymere oder Styrol-Butadien-Styrol Blockcopolymere. Diese Deckschicht weist eine matte Optik, aber

eine gute Haftung der Kalsiegelkleber auf. Die Folien haben auf Grund der Deckschichtmischung eine erhöhte Trübung, die nicht für alle Anwendungen akzeptiert wird.

US 5,981,047 beschreibt ebenfalls eine matte Folie für Kalsiegelkleber-anwendungen. Die Folie weist eine Release-Deckschicht auf, welche aus einem Blend aufgebaut ist. Eine wesentliche Komponente dieses Blend ist ein Ethylen-Butylen-Copolymer.

US 6,074,731 beschreibt eine mehrschichtige Folie mit einer Deckschicht für Kalsiegelbeschichtungen, die aus einem Blend zweier Komponenten besteht. Eine Komponente des Blends ist ein HDPE. Die zweite Blendkomponente ist ein Polyisobutylen. Diese Deckschichten sollen eine gute Haftung gegenüber Kalsiegelklebern aufweisen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, eine biaxial orientierte Polypropylenfolie zur Verfügung zu stellen, welche für Kalsiegelkleber-Anwendungen besonders gut geeignet ist. Die Folie soll eine Oberfläche aufweisen, welche mit einem Kalsiegelkleber versehen werden kann und eine gute Haftung gegenüber dem Kalsiegelkleber aufweist. Des weiteren soll der Kalsiegelkleber eine gute Siegelfestigkeit gegen sich selbst aufweisen.

Andere Folieneigenschaften, die im Hinblick auf die Verwendung als Verpackungsfolie gefordert sind, dürfen nicht nachteilig beeinflusst werden. Die Folie soll einen hohen Glanz, keine optischen Defekte in Form von Stippen oder Blasen, einen störungsfreien Lauf auf schnellaufenden Verpackungsmaschinen und eine niedrige Folientrübung aufweisen.

Diese Aufgabe wird durch eine mehrschichtige transparente biaxial orientierte Polypropylenfolie aus einer Basisschicht und mindestens einer ersten Deckschicht

gelöst, deren kennzeichnende Merkmale darin zu sehen sind, daß die Basisschicht ein Kohlenwasserstoffharz enthält und die Oberfläche der ersten Deckschicht eine Kalsiegelkleberbeschichtung aufweist.

Die Basisschicht der Folie enthält im allgemeinen 80 bis <100 Gew.-%, insbesondere 85 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Basisschicht, Propylenpolymer.

Im allgemeinen enthält das Propylenpolymer mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise 94 bis 100 Gew.-%, insbesondere 98 bis 100 Gew.-%, Propylen. Der entsprechende Comonomergehalt von höchstens 10 Gew.-%, bzw. 0 bis 6 Gew.-% bzw. 0 bis 2 Gew.-% besteht, wenn vorhanden, im allgemeinen aus Ethylen. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Propylenpolymere.

Bevorzugt sind isotaktische Propylenhomopolymere mit einem Schmelzpunkt von 140 bis 170°C, vorzugsweise von 155 bis 165°C, und einen Schmelzflußindex (Messung DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230 °C) von 1,0 bis 10 g/10 min, vorzugsweise von 1,5 bis 6,5 g/10 min. Der n-heptanlösliche Anteil des Polymeren beträgt im allgemeinen 1 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 2-5 Gew.-% bezogen auf das Ausgangspolymere. Die Molekulargewichtsverteilung des Propylenpolymeren kann in breiten Grenzen variieren. Das Verhältnis des Gewichtsmittels M_w zum Zahlenmittel M_n liegt im allgemeinen zwischen 1 und 15.

Es ist erfindungswesentlich, daß die Basisschicht ein Kohlenwasserstoffharz (im englischen auch als 'hard resin' bezeichnet) enthält, vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 8 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Basisschicht enthält.

Als Kohlenwasserstoffharze kommen grundsätzlich synthetische Harze oder Harze

natürlichen Ursprungs in Frage, die im allgemeinen teilweise oder vollständig hydriert sind. Der Erweichungspunkt der Harze liegt im allgemeinen über 80 °C (gemessen nach DIN 1995-U4 bzw. ASTM E-28), wobei solche Harze mit einem Erweichungspunkt von 100 bis 180 °C, insbesondere 110 bis 160 °C, bevorzugt sind. Im allgemeinen haben die Kohlenwasserstoffharze ein mittleres Molekulargewicht M_n zwischen 500 und 2500 (M_w 500 bis 3000) und unterscheiden sich damit von langkettigen hochmolekularen Polymeren, deren M_w (Gewichtsmittel) im allgemeinen in der Größenordnung von 10.000 bis mehreren 100.000 liegt. Darüber hinaus sind Harze amorphe Substanzen, die bei Raumtemperatur glasartig und brüchig sind, weshalb man sie auch als hard resin bezeichnet. Auf Grund dieser Charakteristika sind Harze von Polymeren, insbesondere von Propylenpolymeren, Polyethylenen und ähnlichen hochmolekularen Substanzen verschieden. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Harze mit einem M_w von 600 bis 1200 und einem Erweichungspunkt von 100 bis 140°C bevorzugt.

Kohlenwasserstoffharze umfassen im Sinne der vorliegenden Erfindung beispielsweise Erdölharze (Petroleumharze), Styrolharze, Cyclopentadienharze und Terpenharze (diese Harze sind in Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, 4. Auflage, Band 12, Seiten 525 bis 555, beschrieben).

Die Erdölharze sind solche Kohlenwasserstoffharze, die durch Polymerisation von tiefzersetzten (deep-decomposed) Erdölmaterialien in Gegenwart eines Katalysators hergestellt werden. Diese Erdölmaterialien enthalten gewöhnlich ein Gemisch von harzbildenden Substanzen wie Styrol, Methylstyrol, Vinyltoluol, Inden, Methylinden, Butadien, Isopren, Pipyren und Pentylen. Die Styrolharze sind Homopolymere von Styrol oder Copolymere von Styrol mit anderen Monomeren wie Methylstyrol, Vinyltoluol und Butadien. Die Cyclopentadienharze sind Cyclopentadienhomopolymere oder Cyclopentadiencopolymere, die aus Kohlenteerdestillaten und zerlegtem Erdölgas

erhalten werden. Diese Harze werden hergestellt, indem die Materialien, die Cyclopentadien enthalten, während einer langen Zeit bei hoher Temperatur gehalten werden. In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur können Dimere, Trimere oder Oligomere erhalten werden.

Die Terpenharze sind Polymerisate von Terpenen, d. h. Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$, die in fast allen etherischen Ölen oder ölhaltigen Harzen von Pflanzen enthalten sind, und phenolmodifizierte Terpenharze. Als spezielle Beispiele der Terpene sind Pinen, α -Pinen, Dipenten, Limonen, Myrcen, Camphen und ähnliche Terpene zu nennen. Bei den Kohlenwasserstoffharzen kann es sich auch um die sogenannten modifizierten Kohlenwasserstoffharze handeln. Die Modifizierung erfolgt im allgemeinen durch Reaktion der Rohstoffe vor der Polymerisation, durch Einführung spezieller Monomere oder durch Reaktion des polymerisierten Produkts, wobei insbesondere Hydrierungen oder Teilhydrierungen vorgenommen werden.

Als Kohlenwasserstoffharze werden außerdem Styrolhomopolymerisate, Styrolcopolymerisate, Cyclopentadienhomopolymerisate, Cyclopentadiencopolymerisate und/oder Terpenpolymerisate mit einem Erweichungspunkt von jeweils oberhalb 135 °C eingesetzt (bei den ungesättigten Polymerisaten ist das hydrierte Produkt bevorzugt). Ganz besonders bevorzugt werden die Cyclopentadienpolymerisate mit einem Erweichungspunkt von mindestens 140 °C oder Copolymerisate aus α -Methylstyrol und Vinyltoluol mit einem Erweichungspunkt von 120 bis 150 °C in der Basisschicht eingesetzt.

-7-

Zusätzlich zu der erfindungswesentlichen Komponente Harz kann die Basisschicht übliche Additive enthalten, vorzugsweise Neutralisationsmittel und Stabilisatoren, sowie gegebenenfalls zusätzlich Antistatika und/oder Gleitmittel in jeweils wirksamen Mengen, wobei der Basisschicht jedoch keine vakuoleninizierenden Füllstoffen oder Pigmente zugesetzt werden, da die Basisschicht transparent sein soll.

Bevorzugte Antistatika sind Alkali-alkansulfonate und/oder die im wesentlichen geradkettigen und gesättigten aliphatischen, tertiären Amine mit einem aliphatischen Rest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mit ω -Hydroxy-(C₁-C₄)-alkyl-Gruppen substituiert sind, wobei N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-alkylamine mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, im Alkylrest besonders geeignet sind. Die wirksame Menge an Antistatikum liegt im Bereich von 0,05 bis 0,5 Gew.-%. Des weiteren kann Glycerinmonostearat in einer Menge von 0,03 % bis 0,5 % als Antistatikum eingesetzt.

Gleitmittel sind höhere aliphatische Säureamide, höhere aliphatische Säureester, Wachse und Metallseifen. Die wirksame Menge an Gleitmittel liegt im Bereich von 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-%. Besonders geeignet ist der Zusatz von höheren aliphatischen Säureamiden im Bereich von 0,01 bis 0,25 Gew.-% in der Basisschicht. Ein insbesondere geeignetes aliphatisches Säureamid ist Eruca-säureamid.

Als Stabilisatoren können die üblichen stabilisierend wirkenden Verbindungen für Ethylen-, Propylen- und andere α -Olefinpolymere eingesetzt werden. Deren Zusatzmenge liegt zwischen 0,05 und 2 Gew.-%. Besonders geeignet sind phenolische Stabilisatoren, Alkali-/Erdalkalistearate und/oder Alkali-/Erdalkalicarbonate. Phenolische Stabilisatoren werden in einer Menge von 0,1 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,3 Gew.-%, und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol bevorzugt. Pentaerythryl-

Tetrakis-3-(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxy-phenyl)-Propionat oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxybenzyl)benzol sind besonders vorteilhaft.

Neutralisationsmittel sind vorzugsweise Dihydrotalcit, Calciumstearat und/oder Calciumcarbonat einer mittleren Teilchengröße von höchstens 0,7 μm , einer absoluten Teilchengröße von kleiner 10 μm und einer spezifischen Oberfläche von mindestens 40 m^2/g .

Die vorstehenden Angaben in % beziehen sich jeweils auf das Gewicht der Basisschicht.

Die erfindungsgemäße Polypropylenfolie umfaßt mindestens eine Deckschicht im allgemeinen aus Propylenpolymeren. Geeignet sind Propylenhomopolymer oder Propylenmischpolymerisate, welche zum überwiegenden Teil Propylen enthalten. Im allgemeinen enthält die Deckschicht mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis 100 Gew.-%, insbesondere 95 - <100 Gew.-%, an Propylenpolymeren, bezogen auf das Gewicht der Deckschicht.

Isotaktische Propylenhomopolymere haben im allgemeinen einen Schmelzpunkt von 140 bis 170 °C, vorzugsweise von 155 bis 165 °C, und einen Schmelzflußindex (Messung DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230 °C) von 1,0 bis 10 g/10 min, vorzugsweise von 1,5 bis 6,5 g/10 min. Der n-heptanlösliche Anteil des Propylenhomopolymers beträgt im allgemeinen 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2-5 Gew.-% bezogen auf das Ausgangspolymer.

Propylenmischpolymerisate enthalten überwiegend Propyleneinheiten, vorzugsweise in einer Menge von mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Propylen- oder Propylenterpolymer. Als Comonomere sind Butylen oder Ethylen

bevorzugt, deren Anteil entsprechend bis zu 20 Gew.-% beträgt. Beispiele für bevorzugte Propylenco- oder Propylenterpolymere sind statistische Ethylen-Propylen-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis 8 Gew.-%, oder statistische Propylen-Butylen-1-Copolymere mit einem Butylengehalt von 2 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren, oder statistische Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, und einem Butylen-1-Gehalt von 2 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Terpolymeren, oder ein Blend oder eine Mischung aus den genannten Propylenco- oder Propylenterpolymeren, wobei ein Blend aus einem Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymeren und einem Propylen-Butylen-1-Copolymeren mit einem Ethylengehalt von 0,1 bis 7 Gew.-% und einem Propylengehalt von 50 bis 90 Gew.-% und einem Butylen-1-Gehalt von 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerblends, besonders bevorzugt ist.

Die in der Deckschicht eingesetzten vorstehend beschriebenen Co- und/oder Terpolymeren weisen im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 1,5 bis 30 g/10 min, vorzugsweise von 3 bis 15 g/10 min, auf. Der Schmelzpunkt liegt im Bereich von 120 bis 140 °C. Das vorstehend beschriebene Blend aus Co- und Terpolymeren hat einen Schmelzflußindex von 5 bis 9 g/10 min und einen Schmelzpunkt von 120 bis 150 °C. Alle vorstehend angegebenen Schmelzflußindices werden bei 230 °C und einer Kraft von 21,6 N (DIN 53 735) gemessen.

Gegebenenfalls können der Deckschicht die vorstehend für die Basisschicht beschriebenen Additive zugesetzt werden, worunter Antistatika, Neutralisationsmittel, und/oder Stabilisatoren, sowie Antiblockmittel bevorzugt werden. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich dann entsprechend auf das Gewicht der Deckschicht.

Geeignete Antiblockmittel sind anorganische Zusatzstoffe wie Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Magnesiumsilicat, Aluminiumsilicat, Calciumphosphat und dergleichen und/oder unverträgliche organische Polymerisate wie Polyamide, Polyester, Polycarbonate und dergleichen, bevorzugt werden Benzoguanamin-formaldehyd-Polymere, Siliciumdioxid und Calciumcarbonat. Die wirksame Menge an Antiblockmittel liegt im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Gew.-%. Die mittlere Teilchengröße liegt zwischen 1 und 6 µm, insbesondere 2 und 5 µm, wobei Teilchen mit einer kugelförmigen Gestalt, wie in der EP-A-0 236 945 und der DE-A-38 01 535 beschrieben, besonders geeignet sind.

Es wurde gefunden, daß sich eine harzmodifizierte Folie besonders vorteilhaft für eine Beschichtung mit Kaltsiegelkleber verwenden läßt. Durch die Modifikation der Basisschicht mit einem Kohlenwasserstoffharz wird die Haftung des Kaltsiegelklebers auf der Oberfläche der Deckschicht deutlich verbessert. Auch die Siegelnahtfestigkeit des Kaltsiegelklebers ist gegenüber Folien ohne Zusatz von Kohlenwasserstoffharz wesentlich höher. Wenngleich die Verwendung von Harzen zur Modifizierung von Folieneigenschaften an sich bekannt, war es überraschend, daß derartige harzmodifizierte Folien eine bessere Kaltsiegelkleberhaftung und -siegelung aufweisen.

Die erfindungsgemäße Folie umfaßt mindestens die vorstehend beschriebene Basisschicht und eine erste Deckschicht, welche bei der erfindungsgemäßen Verwendung mit Kaltsiegelkleber versehen wird. Im allgemeinen muß die gegenüberliegende Oberfläche der Folie eine Release Wirkung gegenüber dem Kaltsiegelkleber aufweisen, damit, z.B. beim Aufwickeln der Folie zu einer Rolle, der Kaltsiegelkleber nicht mit dieser zweiten Oberfläche verklebt. Dieser Release kann beispielsweise durch eine zweite gegenüberliegende Deckschicht realisiert werden, bei welcher man durch eine geeignete Rezepturierung den Release gegenüber dem

Kaltsiegelkleber sicherstellt, beispielsweise durch Zusatz von Wachs. Es ist jedoch auch möglich die Oberfläche der gegenüberliegenden zweiten Deckschicht oder die Oberfläche der Basisschicht mit einem Releaselack zu versehen oder diese Oberfläche gegen eine weitere Release Folie zu laminieren. Geeignete Release Schichten oder Techniken sind im Stand der Technik bekannt.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist auf der gegenüberliegenden Oberfläche der Basisschicht eine zweite Deckschicht angebracht, wobei Aufbau, Dicke und Zusammensetzung einer zweiten Deckschicht unabhängig von der bereits vorhandenen ersten Deckschicht gewählt werden können. Die zweite Deckschicht kann grundsätzlich aus den gleichen für die erste Deckschicht beschriebenen Propylenpolymeren aufgebaut sein, gegebenenfalls können auch andere polyolefinische Polymere und Polymermischungen ausgewählt werden.

Die Dicke der ersten Deckschicht/en ist im allgemeinen größer als $0,1\text{ }\mu\text{m}$ und liegt vorzugsweise im Bereich von $0,3$ bis $3\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere $0,4$ bis $1,5\text{ }\mu\text{m}$. Die Dicke der zweiten Deckschicht liegt in einer ähnlichen Größenordnung, vorzugsweise $0,5$ bis $2\text{ }\mu\text{m}$. Die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen Polypropylenfolie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Einsatz. Sie beträgt vorzugsweise 4 bis $60\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere 5 bis $30\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise 6 bis $25\text{ }\mu\text{m}$, wobei die Basisschicht der Differenz zwischen Gesamtfoliendicke und Dicke der Deckschichten entspricht.

Erfindungsgemäß wird die Folie auf der Oberfläche der ersten Deckschicht mit Kaltsiegelkleber versehen. Kaltsiegelkleberschichten unterscheiden sich prinzipiell von Heißsiegelschichten darin, daß die Siegelung bei Raumtemperatur nur durch Anwendung von Druck erfolgt. Dadurch erfährt das Packgut keinerlei Temperaturbelastung. Die Kaltsiegelkleber erfordern keine Aktivierung durch Wasser,

Lösemittel oder Wärme. Kaltsiegelkleber sind an sich im Stand der Technik bekannt und basieren beispielsweise auf synthetischem oder künstlichem Latex oder Kautschuk, Polyurethanen oder Acrylpolymeren. Diese Substanzen werden aus geeigneten, gegebenenfalls wässrigen Lösungen auf die Folienoberfläche aufgetragen. Alle üblichen Auftragsverfahren für Kaltsiegelkleber sind geeignet, wie beispielsweise Tiefdruck. Zahlreiche Patentschriften beschreiben Kaltsiegelkleber und verbesserte Zusammensetzungen sowie die entsprechenden Auftragsverfahren; beispielsweise in US 3,740,366, US 3,299,010, US 4,012,560, US, 4,387,172, US 4,889,884, US 4,902,370, 4,810,745, US 4,902,370 oder US 4,851,459. Je nach vorgesehenem Anwendungszweck kann der Kaltsiegelkleber in Teilbereichen oder vollflächig aufgetragen werden. Gegebenenfalls kann die Oberfläche der zu beschichtenden Deckschicht zur Verbesserung der Kaltsiegelkleberhaftung vor dem Auftrag des Klebers mittels Corona, Flamme oder Plasma vorbehandelt werden.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polypropylenfolie nach dem an sich bekannten Coextrusionsverfahren.

Im Rahmen dieses Verfahrens wird so vorgegangen, daß die den einzelnen Schichten der Folie entsprechenden Schmelzen durch eine Flachdüse coextrudiert werden, die so erhaltene Folie zur Verfestigung auf einer oder mehreren Walze/n abgezogen wird, die Folie anschließend biaxial gestreckt (orientiert), die biaxial gestreckte Folie thermofixiert und gegebenenfalls an der zur Behandlung vorgesehenen Oberflächenschicht corona- oder flammbehandelt wird.

Die biaxiale Streckung (Orientierung) wird im allgemeinen aufeinanderfolgend durchgeführt, wobei die aufeinanderfolgende biaxiale Streckung, bei der zuerst längs (in Maschinenrichtung) und dann quer (senkrecht zur Maschinenrichtung) gestreckt wird, bevorzugt ist.

Zunächst wird wie beim Coextrusionsverfahren üblich das Polymere bzw. die Polymermischung der einzelnen Schichten in einem Extruder komprimiert und verflüssigt, wobei die gegebenenfalls zugesetzten Additive bereits im Polymer bzw. in der Polymermischung enthalten sein können. Die Schmelzen werden dann gleichzeitig durch eine Flachdüse (Breitschlitzdüse) gepreßt, und die ausgepreßte mehrschichtige Folie wird auf einer oder mehreren Abzugswalzen abgezogen, wobei sie abkühlt und sich verfestigt.

Die so erhaltene Folie wird dann längs und quer zur Extrusionsrichtung gestreckt, was zu einer Orientierung der Molekülketten führt. Das Längsstrecken wird man zweckmäßigerweise mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnellaufender Walzen durchführen und das Querstrecken mit Hilfe eines entsprechenden Kluppenrahmens. Die Längsstreckungsverhältnisse liegen im Bereich von 4 bis 8 vorzugsweise 5 bis 6. Die Querstreckverhältnisse liegen im Bereich von 5 bis 10, vorzugsweise 7 bis 9.

An die biaxiale Streckung der Folie schließt sich ihre Thermofixierung (Wärmebehandlung) an, wobei die Folie etwa 0,1 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 100 bis 160 °C gehalten wird. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise mit einer Aufwickeleinrichtung aufgewickelt.

Es hat sich als besonders günstig erwiesen, die Abzugswalze oder -walzen, durch die die ausgepreßte Folie abgekühlt und verfestigt wird, durch einen Heiz- und Kühlkreislauf bei einer Temperatur von 10 bis 100 °C, vorzugsweise 20 bis 50°C, zu halten.

Die Temperaturen, bei denen Längs- und Querstreckung durchgeführt werden, können

in einem relativ großen Bereich variieren und richten sich nach den gewünschten Eigenschaften der Folie. Im allgemeinen wird die Längsstreckung vorzugsweise bei 80 bis 150 °C und die Querstreckung vorzugsweise bei 120 bis 170 °C durchgeführt.

Bevorzugt wird/werden nach der biaxialen Streckung eine oder beide Oberfläche/n der Folie nach einer der bekannten Methoden corona- oder flammbehandelt. Die Behandlungsintensität liegt im allgemeinen im Bereich von 37 bis 50 mN/m, vorzugsweise 39 bis 45 mN/m.

Bei der Coronabehandlung wird zweckmäßigerweise so vorgegangen, daß die Folie zwischen zwei als Elektroden dienenden Leiterelementen hindurchgeführt wird, wobei zwischen den Elektroden eine so hohe Spannung, meist Wechselspannung (etwa 5 bis 20 kV und 5 bis 30 kHz), angelegt ist, daß Sprüh- oder Coronaentladungen stattfinden können. Durch die Sprüh- oder Coronaentladung wird die Luft oberhalb der Folienoberfläche ionisiert und reagiert mit den Molekülen der Folienoberfläche, so daß polare Einlagerungen in der im wesentlichen unpolaren Polymermatrix entstehen.

Für eine Flammbehandlung mit polarisierter Flamme (vgl. US-A-4,622,237) wird eine elektrische Gleichspannung zwischen einem Brenner (negativer Pol) und einer Kühlwalze angelegt. Die Höhe der angelegten Spannung beträgt zwischen 400 und 3 000 V, vorzugsweise liegt sie im Bereich von 500 bis 2 000 V. Durch die angelegte Spannung erhalten die ionisierten Atome eine erhöhte Beschleunigung und treffen mit größerer kinetischer Energie auf die Polymeroberfläche. Die chemischen Bindungen innerhalb des Polymermoleküls werden leichter aufgebrochen, und die Radikalbildung geht schneller vonstatten. Die thermische Belastung des Polymeren ist hierbei weitaus geringer als bei der Standardflammbehandlung, und es können Folien erhalten werden, bei denen die Siegeleigenschaften der behandelten Seite sogar besser sind als diejenigen der nicht behandelten Seite.

Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Meßmethoden benutzt:

Schmelzflußindex

Der Schmelzflußindex wurde nach DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230 °C gemessen.

Schmelzpunkt

DSC-Messung, Maximum der Schmelzkurve, Aufheizgeschwindigkeit 20 °C/min.

Trübung

Die Trübung der Folie wurde nach ASTM-D 1003-52 gemessen.

Glanz

Der Glanz wurde nach DIN 67 530 bestimmt. Gemessen wurde der Reflektorwert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Folie. Angelehnt an die Normen ASTM-D 523-78 und ISO 2813 wurde der Einstrahlwinkel mit 60° oder 85° eingestellt. Ein Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Prüffläche und wird von dieser reflektiert bzw. gestreut. Die auf den photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale elektrische Größe angezeigt. Der Meßwert ist dimensionslos und muß mit dem Einstrahlwinkel angegeben werden.

Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung wurde mittels der sogenannten Tintenmethode (DIN 53 364) bestimmt.

-16-

Reibung

Die Reibung wird nach DIN 53375 gemessen.

Viskosität

Die Viskosität wird nach DIN 53018, bzw. nach DIN 53019 bestimmt

Kaltsiegelnahtfestigkeit

Zur Bestimmung der Kaltsiegelnahtfestigkeit werden zwei kaltsiegelbeschichtete Oberflächen gegeneinander "gesiegelt". Hierbei werden zwei 15mm breite Folienstreifen übereinandergelegt und bei Raumtemperatur und einer Siegelzeit von 0,5 sec und einem Siegeldruck von 30 N/cm² in einem Siegelgerät HSG der Firma Brugger verpreßt. Anschließend werden die beiden Streifen nach der T-Peel Methode auseinander gezogen. Hierbei wird in üblicher Weise das Kraft-Weg Diagramm beim Peelen gemessen. A/s Einreißfestigkeit wird die maximale Kraft vor dem Einreißen der gesiegelten Probe angegeben.

Kaltsiegelschichtverankerung

Die Verankerung der Kaltsiegelschicht auf der Folienoberfläche wird mittels eines Klebestreifentest untersucht. Hierfür wird ein Klebeband (z.B. der Fa. Scotch) auf die Kaltsiegelschicht aufgedrückt. Anschließend wird in einer Zugprüfmaschine das Klebeband von der kaltsiegelbeschichteten Folie wieder abgezogen, wobei in üblicher Weise das Kraft-Weg Diagramm beim Abziehen gemessen wird. Bei einer vollständigen Übertragung der Kaltsiegelkleberschicht auf das Klebeband entspricht die Kraft, die zum Abziehen von Klebeband und Kaltsiegelschicht erforderlich ist, der Verankerung der Kaltsiegelschicht.

Die Erfindung wird nun an Hand von Beispielen erläutert:

Beispiel 1

Es wurde durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine transparente dreischichtige Folie mit beidseitigen Deckschichten mit einer Gesamtdicke von 20 μm hergestellt. Die Deckschichten hatten eine Dicke von jeweils 0,6 μm .

Basisschicht:

87,79 Gew.-%	isotaktisches Propylenhomopolymer mit einem Schmelzpunkt von 163 °C und einem Schmelzflußindex von 3,4 g/10min.
12,0 Gew.-%	Kohlenwasserstoffharz mit einem Erweichungspunkt von 120 °C und einem mittleren Molekulargewicht M_w von 1000
0,15 Gew.-%	N,N-bis-ethoxyalkylamin (Antistatikum)
0,06 Gew.-%	Erucasäureamid

Deckschicht 1:

ca. 99,67 Gew.-%	statistische Ethylen-Propylen-Butylen-Terpolymer mit einem Ethylengehalt von 3 Gew.-% und einem Butylengehalt von 7 Gew.-% (Rest Propylen)
0,33 Gew.-%	SiO_2 als Antiblockmittel mit einer mittleren Teilchengröße von 2 μm

Deckschicht 2:

ca. 99,37 Gew.-%	statistische Ethylen-Propylen-Copolymer mit einem Ethylengehalt von ca. 4,5 Gew.-% und einem Erweichungspunkt von ca. 130 °C
0,33 Gew.-%	SiO_2 als Antiblockmittel mit einer mittleren Teilchengröße von 2 μm
0,30 Gew.-%	Polyethylenwachs mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 1000

Die Herstellungsbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

Extrusion:	Temperaturen	Basisschicht:	260 °C
		Deckschichten:	240 °C
		Temperatur der Abzugswalze:	20 °C
Längsstreckung:	Temperatur:		110 °C
	Längsstreckverhältnis:		5,5
Querstreckung:	Temperatur:		160 °C
	Querstreckverhältnis:		9
Fixierung:	Temperatur:		140 °C
	Konvergenz:		20 %

Bei dem Querstreckverhältnis $\lambda_q = 9$ handelt es sich um einen Effektivwert. Dieser Effektivwert berechnet sich aus der Endfolienbreite B, reduziert um die zweifache Säumstreifenbreite b, dividiert durch die Breite der längsgestreckten Folie C, ebenfalls um die zweifache Säumstreifenbreite b reduziert.

Beispiel 2

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurde der Harzgehalt in der Basisschicht von 12 auf 8 Gew.-% reduziert. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Beispiel 1 nicht geändert.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 enthielt die Folie jetzt in der Basisschicht kein Kohlenwasserstoffharz. Die

übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Beispiel 1 nicht geändert.

Alle Folien nach den Beispielen und dem Vergleichsbeispiel wurden im Tiefdruckverfahren auf der Oberfläche der Deckschicht 1 mit einem Kaltsiegelkleber C2881 der Fa. Bostik Findley beschichtet. Die Eigenschaften der Folien nach den Beispielen und dem Vergleichsbeispiel sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt:

TABELLE

Beispiele	Harzgehalt in Basisschicht Gew.-%	Verankerung des Kaltsiegelkleber N/15mm	Siegelfestigkeit des N/15mm
B1	12	4,5	4,3
B2	8	4,3	4,3
VB1	0	3,5	3,0

B = Beispiel; VB = Vergleichsbeispiel

Patentansprüche

1. Mehrschichtige transparente biaxial orientierte Polypropylenfolie aus einer Basisschicht und mindestens einer ersten Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht ein Kohlenwasserstoffharz und die Deckschicht auf ihrer äußeren Oberfläche eine Kalsiegelkleberbeschichtung aufweist.
2. Polypropylenfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht ein isotaktisches Polypropylen mit einem Schmelzpunkt von 155 – 165°C enthält.
3. Polypropylenfolie gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht das Kohlenwasserstoffharz in einer Menge von 5 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Basisschicht enthält.
4. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenwasserstoffharz ein nichthydriertes Styrolpolymerisat, ein Methylstyrol-Styrol-Copolymerisat, ein Pentadien- bzw. Cyclopentadiencopolymerisat, ein α - oder β -Pinen-Polymerisat, Kolophonium oder Kolophoniumderivate oder Terpenpolymerisate und hydrierte Verbindungen hiervon bzw. ein hydriertes α -Methylstyrol-Vinyltoluol-Copolymerisat oder gegebenenfalls Mischungen von diesen enthält.
5. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenwasserstoffharz einen Erweichungspunkt von 100 bis 160°C aufweist.

6. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Deckschicht aus isotaktischem Propylenhomopolymer, Propylen-Copolymeren oder Propylen-terpolymeren oder aus Mischungen dieser Polymeren aufgebaut ist, wobei die Propylen- und -terpolymeren einen Propylengehalt von mindestens 80 Gew.-% bezogen auf das polymere aufweisen. .

7. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der ersten Deckschicht mittels Corona, Plasma oder Flamme vorbehandelt ist.

8. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß auf der gegenüberliegenden Oberfläche der Basisschicht eine zweite Deckschicht aus polyolefinischen Polymeren angebracht ist ist.

9. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß auf der, der ersten Deckschicht gegenüberliegenden Oberfläche eine Release-Schicht als Außenschicht aufgebracht ist, deren Oberfläche gegenüber Kaltsiegelbeschichtungen eine geringe Haftung aufweist.

10. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Release Schicht ein Release Lack, eine Releasefolie oder eine zweite coextrudierte Deckschicht ist.

11. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht Antistatikum, vorzugsweise

-22-

tertiäres aliphatisches Amin, enthält.

12. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, daß alle Schichten der Folie Neutralisationsmittel und
5 Stabilisator enthalten.

13. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, daß die erste Deckschicht Antiblockmittel enthält.

10 14. Verfahren zur Herstellung einer Polypropylenfolie nach einem der
Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung der biaxial
orientierten Folie mit dem Kaltsiegelkleber im Tiefdruckverfahren erfolgt

15



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/003752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09J7/02 B32B27/32 B32B27/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 00/61679 A (APPLIED EXTRUSION TECHNOLOGIES) 19 October 2000 (2000-10-19) abstract pages 3-7 page 10; claims	1-7, 11-13 14
X Y	EP 1 164 007 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 19 December 2001 (2001-12-19) abstract page 4, line 1 - page 5, line 58 page 7, lines 12-44 page 8, lines 20-43; claims 1,5-7,18; figures; example 1	1-6, 11-13 14
X Y	US 5 482 780 A (WILKIE ANDREW F ET AL) 9 January 1996 (1996-01-09) abstract column 3, line 19 - column 4, line 31	1-3,5-13 14
	----- -/-- -----	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 July 2004

Date of mailing of the international search report

12/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meier, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/003752

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
Y	DE 197 07 181 A (BEIERSDORF AG) 27 August 1998 (1998-08-27) column 2, lines 35-45 -----	14
Y	EP 0 594 016 A (BOETTCHER GMBH & CO FELIX) 27 April 1994 (1994-04-27) claims 2,3 -----	14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003752

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0061679	A	19-10-2000	WO 0061679 A1	19-10-2000
			AU 3745199 A	14-11-2000
EP 1164007	A	19-12-2001	EP 1164007 A1	19-12-2001
			AU 6175001 A	24-12-2001
			BR 0111595 A	15-04-2003
			CN 1436125 T	13-08-2003
			EP 1294563 A1	26-03-2003
			JP 2004503405 T	05-02-2004
			WO 0196113 A1	20-12-2001
			US 2003211281 A1	13-11-2003
US 5482780	A	09-01-1996	US 5489473 A	06-02-1996
			CA 2117573 A1	08-10-1995
			CA 2117574 A1	08-10-1995
DE 19707181	A	27-08-1998	DE 19707181 A1	27-08-1998
			EP 0860489 A2	26-08-1998
EP 0594016	A	27-04-1994	DE 4235586 A1	28-04-1994
			AT 133109 T	15-02-1996
			EP 0594016 A1	27-04-1994
			ES 2083813 T3	16-04-1996

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003752

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09J7/02 B32B27/32 B32B27/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09J B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/61679 A (APPLIED EXTRUSION TECHNOLOGIES) 19. Oktober 2000 (2000-10-19)	1-7, 11-13
Y	Zusammenfassung Seiten 3-7 Seite 10; Ansprüche	14
X	EP 1 164 007 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 19. Dezember 2001 (2001-12-19)	1-6, 11-13
Y	Zusammenfassung Seite 4, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 58 Seite 7, Zeilen 12-44 Seite 8, Zeilen 20-43; Ansprüche 1,5-7,18; Abbildungen; Beispiel 1	14
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Juli 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/07/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Meier, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/00375

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 482 780 A (WILKIE ANDREW F ET AL) 9. Januar 1996 (1996-01-09)	1-3, 5-13
Y	Zusammenfassung Spalte 3, Zeile 19 - Spalte 4, Zeile 31 -----	14
Y	DE 197 07 181 A (BEIERSDORF AG) 27. August 1998 (1998-08-27) Spalte 2, Zeilen 35-45 -----	14
Y	EP 0 594 016 A (BOETTCHER GMBH & CO FELIX) 27. April 1994 (1994-04-27) Ansprüche 2,3 -----	14